



**SPIN COATING METHOD**

**Patent number:** JP52123172  
**Publication date:** 1977-10-17  
**Inventor:** SATOU MASATOSHI; FUJII ITSUO  
**Applicant:** FUJI PHOTO FILM CO LTD  
**Classification:**  
- international: **B05D1/40; G03C1/74; G03F7/16; B05D1/40; G03C1/74; G03F7/16; (IPC1-7): H01L21/302**  
- european: **B05D1/40; G03C1/74; G03F7/16C**  
**Application number:** JP19760039690 19760408  
**Priority number(s):** JP19760039690 19760408

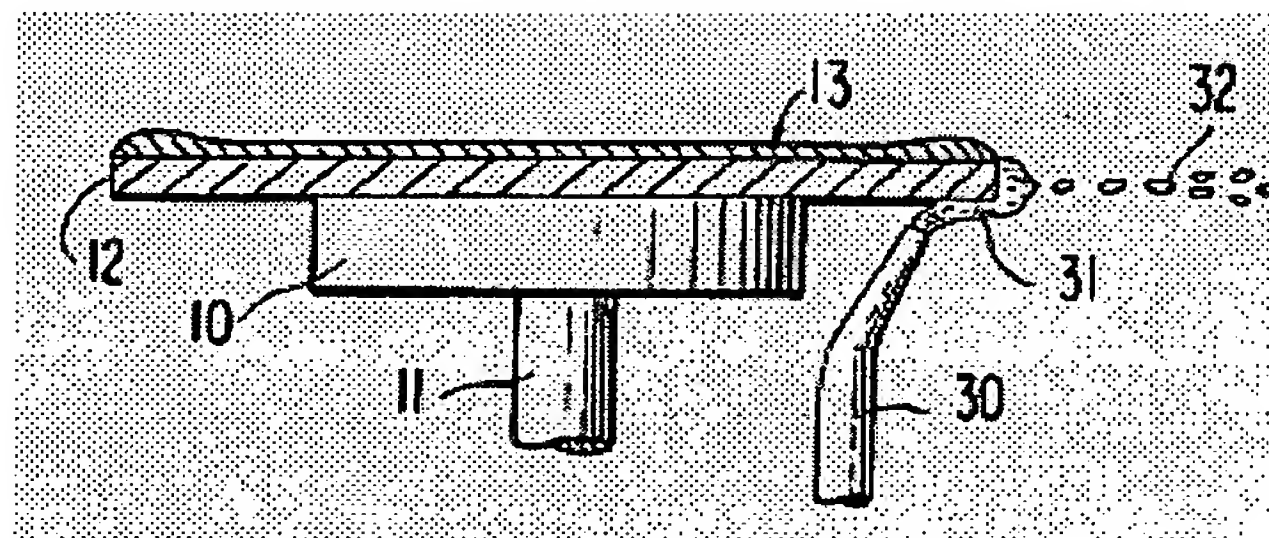
Also published as:

 US4113492 (A)  
 DE2715491 (A)

Report a data error here

**Abstract of JP52123172**

**PURPOSE:** To remove the coating solution going to the rear or lateral end face of a substrate and obtain the coating film of a uniform thickness by supplying liquid or vapor compatible to the coating liquid while the substrate deposited with the coating solution on its surface is being rotated.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

①日本国特許庁

①特許出願公開

## 公開特許公報

昭52—123172

⑤Int. Cl.<sup>2</sup>  
H 01 L 21/302

識別記号

⑤日本分類  
99(5) C 3

庁内整理番号  
7113—57

④公開 昭和52年(1977)10月17日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 7 頁)

④スピニング方法

②特 願 昭51—39690

②出 願 昭51(1976)4月8日

⑦発明者 佐藤正倫

朝霞市大字溝沼105番地 富士  
写真フィルム株式会社内

⑦発明者 藤井逸夫

朝霞市大字溝沼105番地 富士  
写真フィルム株式会社内

⑦出 願 人 富士写真フィルム株式会社

南足柄市中沼210番地

④代理人 弁理士 深沢敏男 外1名

### 明 細 書

1 発明の名称 スピニング方法

2 特許請求の範囲

(1) 基板の表面に塗布液をスピニングする方法において、表面に塗布液が供給された基板が回転している間にその裏面に該塗布液と相溶する液体あるいはその蒸気を供給して、基板の裏面あるいは側端面にまわり込んだ塗布液を除去することを特徴とするスピニング方法。

(2) 特許請求の範囲(1)記載のスピニング方法において、塗布液と相溶する液体を基板表面の周辺部にも供給して該部分の塗膜を減少あるいは除去することを特徴とするスピニング方法。

3 発明の詳細な説明

本発明はスピニング方法に関するものであり、特に基板の裏側及び側端面に塗布液が付着して塗膜が形成しないように工夫したスピニング方法に関するものである。

半導体装置等の製造の分野においては、基板の

上にスピニング法によつて有機溶媒を塗布溶媒とするフォトレジストを塗布することが広く行なわれている。例えばスピナーのターンテーブルの上に塗布されるべき基板(例えば金属薄膜を有するガラス板、シリコンウエーハー等)を載せ、その上にフォトレジスト塗布液を滴下し、次いでターンテーブルを高速で回転(普通は2,000~6,000rpm)させることにより基板上にフォトレジストの均一な厚さの塗膜を得る方法である。

ところがゼラチンハロゲン化銀乳剤をスピニング法によつて基板(例えばガラス板、金属薄膜を有するガラス板)の上に塗布しようとするとき次の如き問題が生ずる。即ち、ゼラチンハロゲン化銀乳剤塗布液の固形分はフォトレジスト塗布液のそれよりも非常に小さいので、乾燥後のハロゲン化銀乳剤層の厚さは塗布直後の厚さより非常に小さく1/10程度に低下するのが普通である。従つてフォトレジストの塗布と同様に高速でスピニングすると、乾燥後のハロゲン化銀乳剤

層の厚さが極端に小さく(数分の $\mu\text{m}$ 程度)なつてしまふ。また高速でスピコートすると乳剤が遠心力で周囲に拡がるときに微細な泡をまき込むために多数のコメットが発生する。

更に、ゼラチンハロゲン化銀乳剤は温度が室温程度に低下するとセツトするものであるから回転数が大きいと回転の途中で塗布液がセツトしてしまふことが多い。一方セツトした塗膜の周辺部には大きな遠心力が働いているので周辺部の塗膜が飛ばされてしまうことがある。均一に飛ばされて基板表面が均一な幅で露出すればよいのであるが、飛ばされる場所及び領域の大きさは不均一なのである。しかるにこれらの欠点を無くするために乳剤中の固形分を多くすると、一層セツトしやすくなるので好ましくない。従つてハロゲン化銀乳剤をスピコーティング方法によつて基板上に塗布するときには前記フォトレジストの塗布よりも遙かに低速回転( $100\sim1,000\text{rpm}$ )にて行なわれなければならない。更に前記の如くフォトレジストを基板上に塗布する場合にも例えば塗

支持体の周辺部で塗膜に動らく遠心力が小さいので基板の周辺部及び側面に塗液が溜り、従つてこの部分の塗膜の厚さが大きくなつてしまふ。これはスピコーティング法によつてフォトレジストを塗布する際にも生じるがゼラチンハロゲン化銀乳剤塗布液は基板(例えばガラス基板、表面に金属薄膜を有するガラス基板)への濡れが有機溶媒より悪いのでフォトレジストに比べてこの効果は特に大きい。この欠点を除去するために乳剤中に界面活性剤を添加して濡れを改良することが考えられるが、これでも尚不十分である。また界面活性剤を多量に添加すると基板との密着が悪くなつたり写真特性が悪くなるので多量に加えることはできない。このように周辺部の膜厚が大きくなる理由は乳剤と基板との濡れが悪いことと、乳剤が回転中に温度が低下して非常に高粘度になつたためと考えられる。

基板の周辺部の膜厚が大きいと塗膜に例えばフォトマスクを重ねて密着露光する場合には、フォトマスクと塗膜との間に不均一なギャップが発生

塗液の粘度が小さいときや塗布液の固形分が少ないとき、あるいは例えばプリント配線用銅箔層板にフォトレジストを塗布する場合のように $5\sim20\mu\text{m}$ 程度の厚い塗膜を必要とするときには低速回転のスピコーティングが行なわれなければならない。

ところが、このように基板を低速で回転させて(特に $100\sim500\text{rpm}$ の低速回転で)スピコートすると、塗布液が基板の側端面に伝わつてしまひ、更に基板の裏面にもまわり込んでしまふ。特にこの現象は基板が正方形あるいは長方形であるようにコーナー部分を有する時には、該コーナー部分の側端面あるいは裏面に顕著に生じる。このように塗布液が基板上の側端面あるいは裏面に付着すると乾燥後にかかる塗膜が削られて微細なかけらが発生し、これが基板表面の塗膜に付着してピンホールなどの欠陥の原因となる。これは半導体装置の製造の如き微細な画像を得る必要のある技術においては非常に大きな問題となる。

更にスピコーティングの回転数が小さいと、

するので好ましくない。又、この塗膜にプロジェクションプリンティングを行なう場合でも正確な焦点が得られなくなるので好ましくない。

従つて本発明の目的は塗布液が基板の側端面及び裏面に付着しないようにしたスピコーティング方法を提供せんとすることにある。更に本発明の他の目的は上記目的と共に基板の周辺部に塗膜の盛り上がりを少なくより望ましくは該部分の塗膜を除去するスピコーティング方法を提供せんとすることにある。

即ち本発明は、基板の表面に塗布液をスピコーティングする方法において、表面に供給された塗布液が基板が回転している間にその裏面に該塗布液と相溶する液体あるいはその蒸気を供給して、基体の裏面あるいは側端面にまわり込んだ塗布液を除去することを特徴とするスピコーティング方法である。

以下、図面を参照して本発明を詳細に説明する。

第1図は一般的なスピコーティング方法の態様を示す側断面図である。図中10は乳剤を塗布

すべき基板/2を保持して回転軸/1を軸として回転されるターンテーブルである。基板/2を保持する手段としてはターンテーブル/0の基板保持面に設けられた通孔から基板/2を吸着して保持するものが一般的であるが、他に適当な手段を用いることができる。このようにしてターンテーブル/0上に保持された基板/2表面に塗布液が供給され、しかる後ターンテーブル/0が回転されて所望の厚さの塗膜が基板/2表面に形成されるのである。1/3は基板/2の表面に形成された塗膜を示し、1/4は基板/2の側端面にまわり込んだ塗布液、1/5は基板/2の裏面にまわり込んだ塗布液、1/6は基板/2の周辺部に形成された厚い塗膜部分を各々示す。

第2図は第1図の方法によつてスピンコーティングされた基板/2の裏面を示す正面図である。塗布液は基板/2が例えば正方形のようにコーナー部分を有する場合には特に該コーナー部分での裏まわり/5が顕著となる。これは基板/2を低速(100~500rpm)で回転させてスピン

に接触した液体3/は遠心力によつて外方に飛散する力を受けるので、ノズル30の先端は必ずしも外方に向うように曲げられている必要はない。基板/2の裏面に達した液体3/は基板/2の裏面に付着している塗布液及び側端面に付着している塗布液と共に遠心力により液滴32となつて飛散し、除去される。

第4図は本発明の方法を更に詳しく説明するためのものであり、4/1は基板/2の表面、4/2は同裏面、4/3は同側端面である。4/0は側端面4/3の外側に形成された液だまりである。ノズル30から供給された液体3/は基板の裏面4/2に達し、遠心力及びノズルから出る時の速度成分によりこの部分に付着している塗布液を伴つて外方に向つて流れ、更に、液体の表面張力により側端面4/3の表面にもまわり込み、ここに付着している塗布液と相溶して塗布液を薄める。このようにして側端面4/3の外側に液だまり4/0が形成されるが、遠心力のために液だまり4/0から液滴32が次々に形成され外方に飛散していく。かく

コーティングを行なうと、遠心力によつて飛散されなかつた塗布液が特に基板のコーナー部分に溜まり、これが側端面を伝つて裏面にまわり込むことによつて生じたものと推定される。

第1図において、塗膜/3の厚い塗膜部分/6の厚さは中心部の厚さの2~10倍程度またこの幅は2~6mm程度になるのが普通であり、基板/2の周辺に現われ特にコーナー部分に顕著に現われる。これは乳剤と基板との濡れが悪いことと、乳剤が基板の回転中に温度が低下することによつて非常に高粘度となつたために周辺部で盛り上がったためと考えられる。

第3図はこれらの欠点を除去するために工夫された本発明のスピンコーティング方法を示すものである。図中30は基板に塗布された塗布液と相溶する液体3/を回転する基板/2の裏面に供給するためのノズルである。このノズル30は先端が回転する基板/2の外周方向に向くように曲げられ、基板裏面に前記液体を噴出する。しかしながらノズル30から噴出されて回転する基板/2

して、ある時間経過すると基板/2の全周にわたつてこの現象が起こり、液だまり4/0中の塗布液固形分は殆んどなくなる。この状態でノズルからの液体供給を停止し、更に基板の回転(好ましくは更に大きな回転数で)を続ければ、基板の裏面及び側端面に塗布液の付着がない塗膜/3が得られる。

ここで特筆すべきことは、ノズル30から溶剤3/を供給することによつて単に基板/2の裏面及び側端面に付着した塗布液が除去されるのみではなく、塗布面の状態も良好にすることが可能となることである。

即ち、基板/2の周辺部に形成される厚い塗膜部分/6は塗布液を基板との濡れが悪いこと及び塗布液が高粘度化することによつて回転する基板の遠心力によつて飛散されなくなることによつて発生したものと考えられるが、基板/2の側端面4/3の外方に形成された液だまり4/0の液体により上記濡れが改良されかつ高粘度が軽減されることにより、塗膜の盛り上がりも軽減されることが



判明した。

更に次の方法によるとこの効果は一層良好となる。以下これを第5図に基いて説明する。図中33は基板12表面に形成された塗膜を示し、50は基板の周辺部を示す。即ち、この方法はノズル30からの液体の供給速度を大きくするかあるいはノズル及び基板の回転速度を小さくすることにより、供給された液体を基板12の周辺部50にもまわり込ませ、該部分50の塗膜を溶解するかあるいは塗布液を薄める。かかる手段によつて該部分50の塗膜を除去するか厚さを減少させるのである。

このような条件が得られるのはノズル30からの液体31の供給速度と基板12の回転数との間にある関係が満されたときのみであるが、この関係を数値的に規定することは難しい。その理由は上記の条件は液体の種類、塗布液の種類(粘度及び濡れ易さ等の相違)、基板の濡れ易さ、基板の側端の形状、基板の厚さ等によつて違ひるので、その都度最適条件を選ぶ必要がある。しかし、これ

塗膜の周辺部を一定の幅に除去するためのものつまり残る塗膜が正方形になるようにするためのものである。

第6図(a)は正方形の基板12の上または上方に中空のピラミッド状のカバー60を配置した様子を示す。ピラミッドの中心と支持体の中心とが略一致するように置かれている。また、ピラミッドと支持体は一体となつて回転するように配置される。

第6図(b)はピラミッドの上方に配置された液溜70から液体を流下71し、周辺部の盛上つた部分の塗膜を溶解除去している様子を示す。この方法により、第6図(c)に示すように、周辺部の支持体表面が均一な幅に露出した部分73と正方形の塗膜72とが得られる。

この方法によれば、例えば基板12が正方形である場合にこれに対応するように正方形の塗膜を得ることができるが、塗膜の形状は必ずしも基板の形状に対応させる必要はなく、従つて基板12が正方形である場合にも塗膜を円形に形成しても

は極めて簡単であり、基板の回転数あるいはノズル及び液の供給速度を調節することにより容易に決められる。

このようにして基板12の裏面にまわり込んだ液体は主に基板12の周囲に形成された厚い塗膜部分を溶解するかあるいはその部分の塗布液を薄める。しかる後、基板12の回転数を増すか、あるいはノズル30からの液供給を停止すれば基板12の周辺部に形成された厚い塗膜部分が除去されるかあるいはその厚さが十分に減少されるのである。

基板の周囲の厚い塗膜を除去するための他の方法として、基板の裏面に液体を供給するノズルに加えて、基板表面の周辺部に液体を供給するノズルを設けて該部分に液体を供給し、該部分の塗布液を除去する方法がある。

第6図はかかる方法の好ましい実施例を示すものである。即ち、基板12の裏面にノズル30によつて液体を供給して基板12の裏面及び側端面にまわり込んだ塗布液を除去すると共に、表面の

良い。かかる際には基板12の裏面に液体を供給するノズルと同様のノズルを配し、基板表面の周辺部に液体を供給することによつて行ない得る。

本発明に用いられる液体としては、基板上にフオトレジストを塗布する場合には例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ジイソブチルケトンなどの如きケトン類、例えば酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸ノーマイル、蟻酸メチル、プロピオン酸エチル、フタル酸ジメチル、安息香酸エチルなどの如きエステル類、例えばトルエン、キシレン、ベンゼン、エチルベンゼンなどの如き芳香族炭化水素、例えば四塩化炭素、トリクロルエチレン、クロロホルム、1,1,1-トリクロルエタン、モノクロルベンゼン、クロルナフタリンなどの如きハロゲン化炭化水素、例えばテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートなどの如きエーテル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどのフオ

トレジストの溶媒として一般的なものはいくつか用いることができる。又、かかる溶媒以外にも塗布液を溶解しあるいは塗布液と混和しうるものであれば全て用いることができる。

更に、基板上にハロゲン化銀乳剤を塗布する場合に用いられる液体は代表的には30～60℃の温湯である。更にメタノール、エタノール、プロパノール等の低級アルコール及びアセトンなどを用いることもできる。またこれらの液体中には基板との濡れを良くするために界面活性剤が添加されても良い。

更にはこれらの溶媒の蒸気も用いることができる。ここで液体と蒸気の効果と比較すると、液体の方が容易にかつ完全に基板の裏面及び側端面にまわり込んだ塗布液を除去でき、かつ基板の周辺に形成された厚い塗膜部分の厚みが減少させあるいは除去できるので一層好ましい。

基板への液体あるいは蒸気の供給は塗布液が基板表面に供給された後の基板の回転中であればどの時期でも良い。すなわち、回転により塗膜及び

回り込んだ塗布液が乾燥してからでも乾燥前でも良い。しかし、乾燥前に行なう方が液体あるいは蒸気の供給によつて基板裏面及び側端面にまわり込んだ塗布液が容易に除去されるし、かつ基板周辺部の塗膜を有効に改良することができるので乾燥前の方が好ましい。特に塗布液がハロゲン化銀乳剤である場合には乳剤がセットした状態の時に供給することが望ましい。

#### 4 図面の簡単な説明

第1図は従来のスピニング法の態様を示す側断面図、第2図は従来のスピニング法によつて正方形基板に塗布したときの基板の裏面を示す平面図、第3図は本発明塗布方法の態様を示す側断面図、第4図は第3図の部分拡大図、第5図は本発明の他の態様を示す部分拡大図、第6図(a)、(b)は本発明の更に他の態様を示す斜視図及び側断面図、第6図(c)はそれによつて正方形基板に塗布したものを示す平面図である。

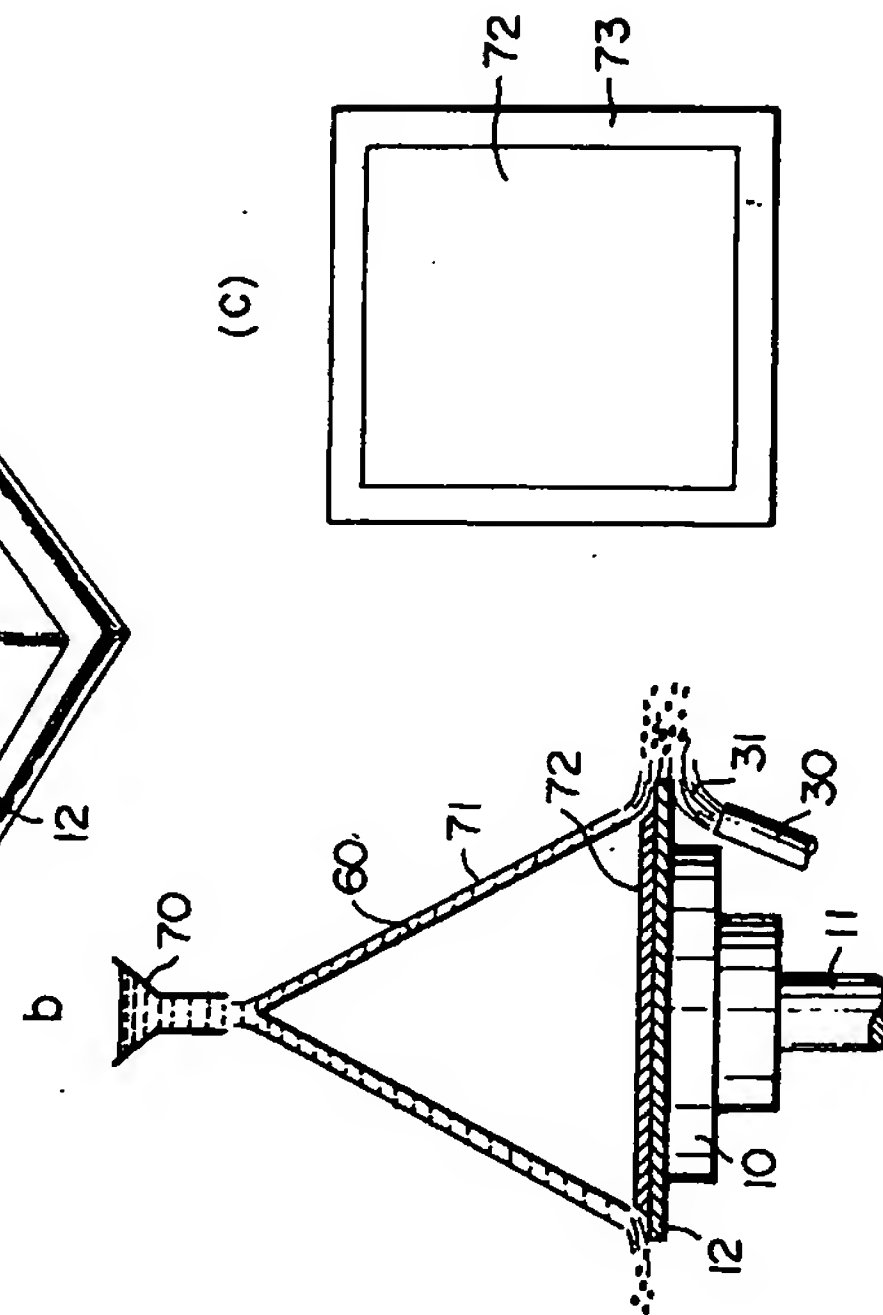
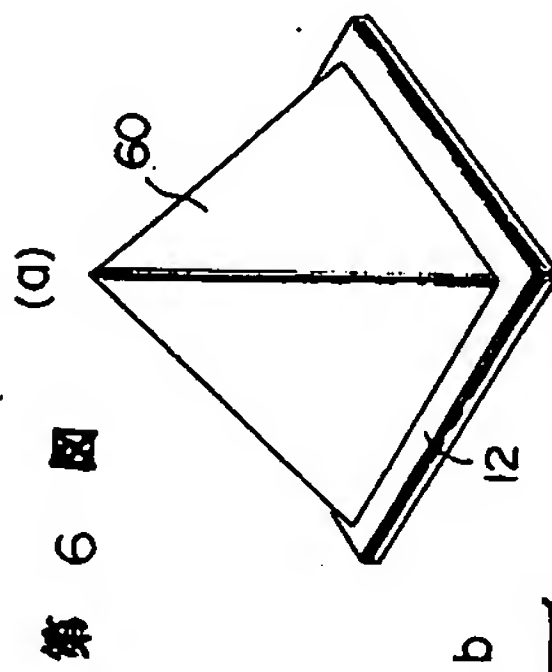
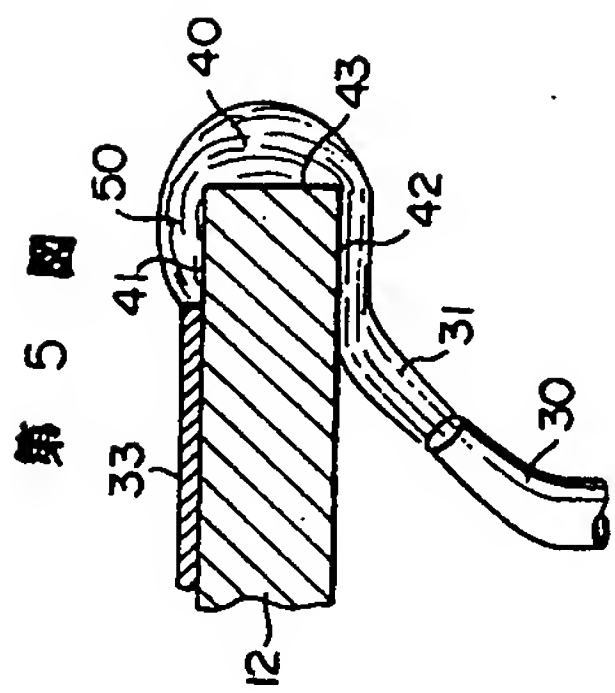
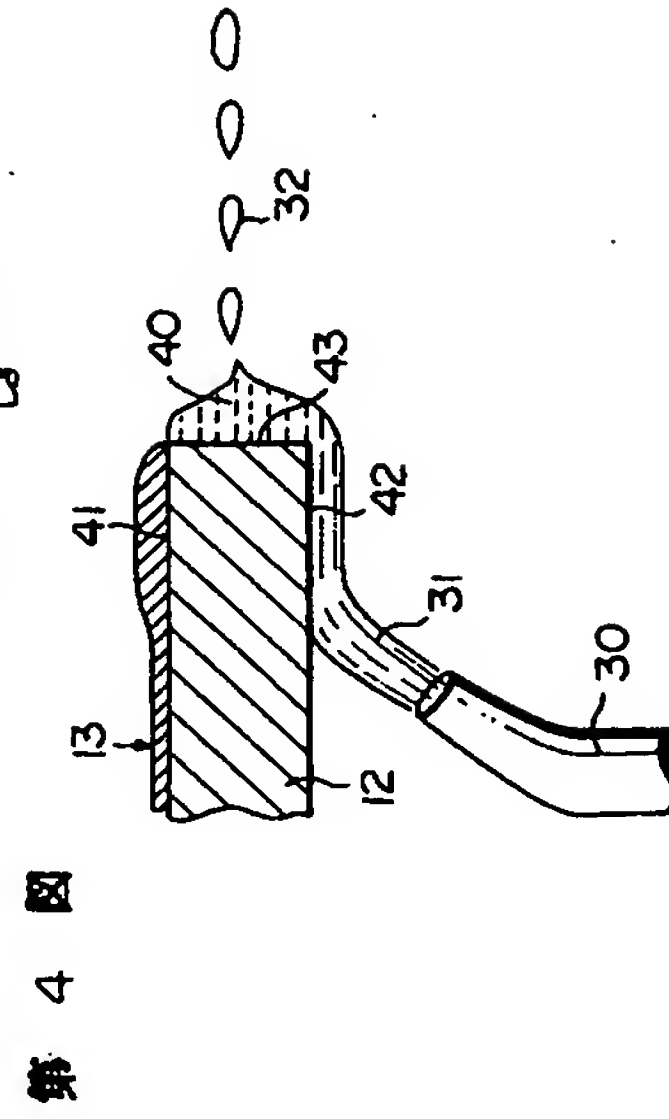
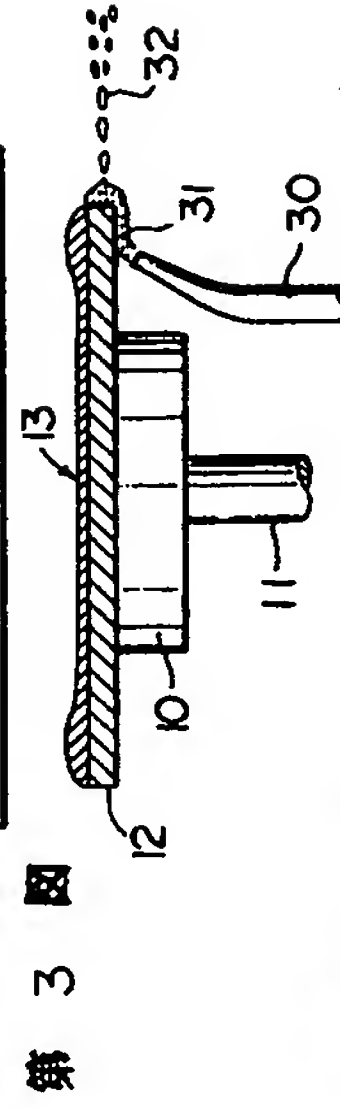
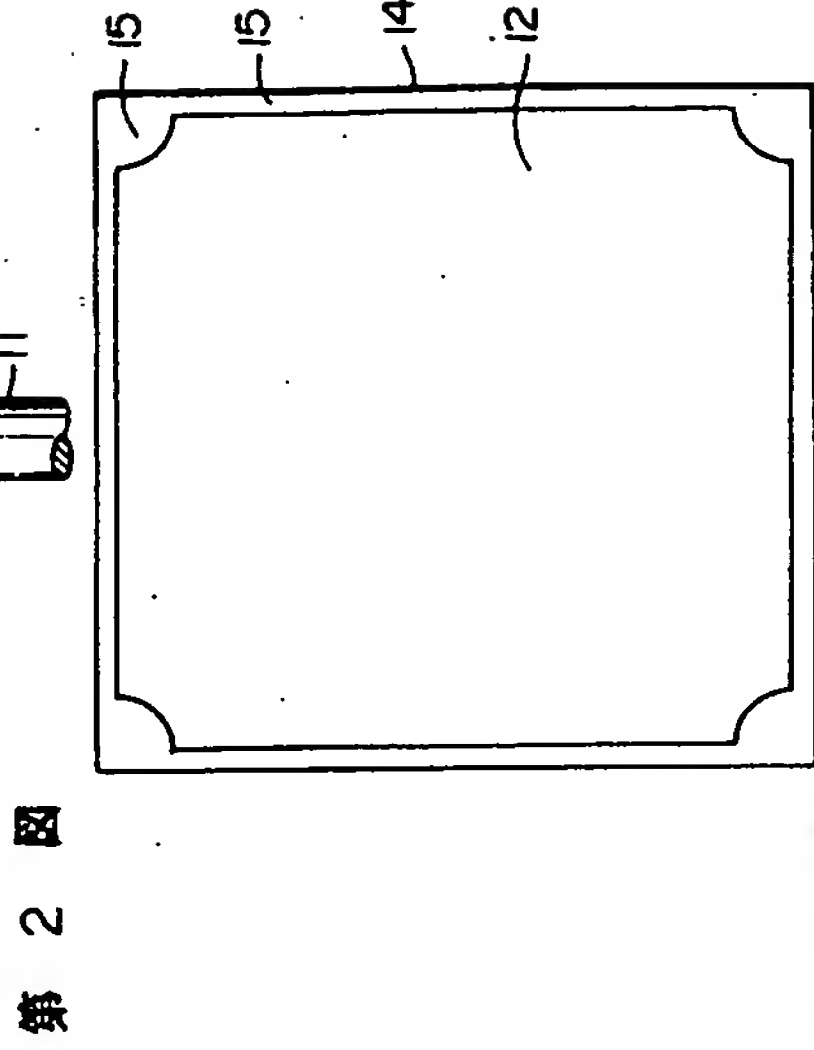
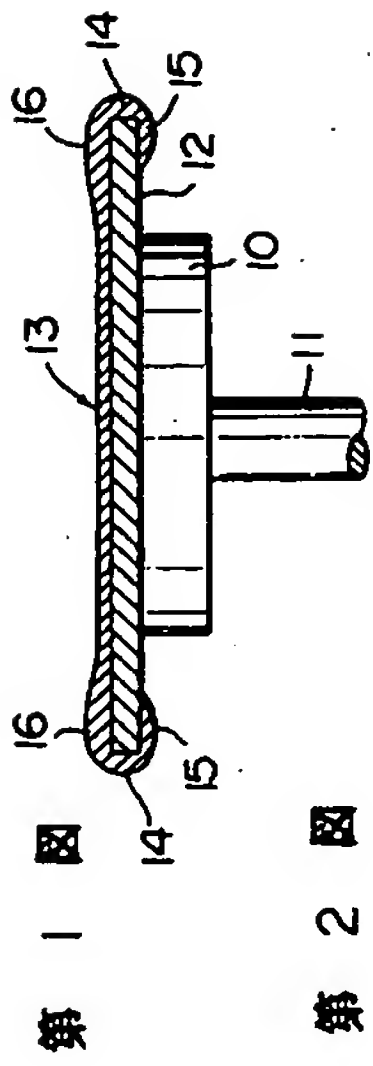
10：スピナー、12：基板、13、33、

72：塗膜、30：ノズル、31：液体。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

代理人 弁理士 深 沢 敏 男

( ほか 1 名 )



## 手続補正書

昭和 51 年 6 月 15 日

特許庁長官

片 山 石 郎 殿

1. 事件の表示

昭和 51 年 特願 第 39690 号

2. 発明の名称

スピンコーティング方法

3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地

名 称 (520) 富士写真フイルム株式会社

代表者 平 田 九 州 男

4. 代 理 人

〒106

居 所

東京都港区西麻布2丁目26番30号

富士写真フイルム株式会社 内

氏 名

弁理士 (6642) 深 沢 敏 男

電 話 (406) 2540

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄  
及び「図面の簡単な説明」の欄

### 6. 補正の内容

(1) 明細書第4頁、第5行の「スピンコーティングが」を「スピンコーティングを」と補正する。

(2) 同第4頁、第14行の「基板上の」を「基板の」と補正する。

(3) 同第6頁、第12行から第13行の「表面に供給された塗布液が」を「表面に塗布液が供給された」と補正する。

(4) 同第8頁、第1行から第2行の「しされなかつた」を「しきれなかつた」と補正する。

(5) 同第10頁、第14行の「塗布液を」を「塗布液と」と補正する。

(6) 同第16頁、第20行の「10:スピナー、」を「10:ターンテーブル、」と補正する。

以 上